

【物件名】

資料第1号

【添付書類】

7  /02

【資料第1号】

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭57-47772

③ Int. Cl.³
C 04 B 35/56識別記号
1 0 1庁内整理番号
7412-4G

④ 公開 昭和57年(1982)3月18日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑤ 炭化ケイ素及びケイ素複合材料及びその製造方法

⑥ 特 願 昭56-108939

⑥ 出 願 昭56(1981)7月14日

優先権主張 ⑦ 1980年7月17日 ⑧ 米国 (U.S.)
⑨ 169687⑩ 発 明 者 フランシス・ジョセフ・アレチ
エツト
アメリカ合衆国ニューヨーク州
14150タウンオブ・トナウオン
ダ・キングスバリーレーン122⑪ 発 明 者 マーチン・リチャード・カスプ
ルジク
アメリカ合衆国ニューヨーク州
14131ランサムビル・ランサム
ビルロード2648⑫ 出 願 人 ケネコット・コーポレーション
アメリカ合衆国コネチカット州
06904スタンフォード・テンス
タンフォードフォラム(番地な
し)⑬ 代 理 人 弁理士 小田島平吉
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

炭化ケイ素及びケイ素複合材料及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 實質的に連続なシリコンのマトリックスの中に粒状の炭化ケイ素を含有するシリコンおよび炭化ケイ素複合材料にして、該粒状炭化ケイ素が5μより小の平均径を有することから成る複合材料。

2. 約40乃至約80重量部の炭化ケイ素を含有することから成る特許請求の範囲第1項記載の複合材料。

3. 炭化ケイ素成分の粒子が約1乃至約100μ²/μ²の間の範囲の表面積を有することから成る特許請求の範囲第1項記載の複合材料。

4. 炭化ケイ素成分の粒子が約1乃至約50μ

/μ²の間の範囲の表面積を有することから成る特許請求の範囲第1項記載の複合材料。5. 炭化ケイ素成分の粒子が約2乃至約20μ²/μ²の間の範囲の表面積を有することから成る特許請求の範囲第1項記載の複合材料。

6. 炭化ケイ素およびシリコン複合材料を製造する方法にして、

(a) 5μより小の平均径を有する微粉炭化ケイ素成分を製造すること、

(b) 粒状炭化ケイ素成分を多孔性の未結晶体に成形すること、および

(c) 未結晶体を熔融シリコンで浸透させて炭化ケイ素およびシリコン複合材料を形成することの諸段階を含むことから成る方法。

7. 炭化ケイ素成分が組成物の約40乃至約60重量部を構成することから成る特許請求の範囲第6項記載の方法。

2 炭化ケイ素成分の粒子が約1乃至約100 μm / g の範囲の表面積を有することから成る特許請求の範囲第6項記載の方法。

3 炭化ケイ素成分の粒子が約2乃至約50 μm / g の範囲の表面積を有することから成る特許請求の範囲第6項記載の方法。

10 炭化ケイ素成分の粒子が約2乃至約20 μm / g の範囲の表面積を有することから成る特許請求の範囲第6項記載の方法。

11 未焼結体を成形するのを助けるために熱可塑性樹脂を使用することから成る特許請求の範囲第6項記載の方法。

12 段階(1)を局部真空中で行なうことから成る特許請求の範囲第6項記載の方法。

13 段階(1)を約1400°乃至約2300℃の間の温度で行なうことから成る特許請求の範囲第6項記載の方法。

近年、炭化ケイ素粉末から高密度の炭化ケイ素立体を製造する技術が開発された。この方法には反応焼結、ホットプレスおよび無圧焼結(最初に物品を形成し続いて実質的に無圧の条件のもとで焼結させる)が含まれる。そのようにして製造された高密度炭化ケイ素立体は優秀なエンジニアリング材料であり、摩耗し難いおよび/または高温条件下での動作に用いられるタービン、熱交換器、ポンプおよび他の装置または道具の構成要素の組み立てに用途を見出している。

反応焼結法は、反応結合法とも呼ばれるが、ケイ素および炭素の炭化ケイ素多孔体中での反応によつて炭化ケイ素をその場で生成させることによつて典型的に行なわれる。そのような方法では、粉末炭化ケイ素を最初に粉末炭素または炭素粉末と混合する。次にこの混合物を所望の形の未焼結立体に成形する。しばしば、この最初の混合物

特開57-47772(2)

2 発明の詳細な説明

本発明は実質的に連続なシリコンマトリックス中の粉末炭化ケイ素から成る複合材料に関する。本組成物は、高密度および高い熱衝撃抵抗を有する物を製造するのに有用である。本複合材料は非多孔性であり、21 g/cc 乃至37 g/cc の程度の密度をそれぞれ有する炭化ケイ素およびアルミナセラミックス材料と比較して重量が比較的軽く、2.8乃至2.8 g/cc の程度の密度を有する。この組成物は、タービンエンジンの構成要素、内燃機関の構成要素、およびターボチャージャーの組み立てに使用するのによく適している。

ケイ素および炭素の結晶性化合物である炭化ケイ素は、その硬さ、その強度および酸化や腐蝕に対するその優秀な抵抗力の故に長く知られてきた。炭化ケイ素は低い膨張率、良好な熱伝導性を有し、高められた温度でも高い強度を維持している。

は、未焼結立体に物質を加えるため、そしてまた炭素源材料として、熱硬化性樹脂材料の如きバインダーを含む。未焼結立体は、バインダーを硬化させ熱分解させる温度で焼く固めることができる。成形した未焼結立体を、典型的にはこの立体を約1400°乃至約2300℃の範囲の温度の範囲シリコンの中に浸漬することによつて含浸または浸潤させる。ケイ素は未焼結立体中で得られる炭素と反応して炭化ケイ素を生成する。普通、未焼結立体中の炭素の量は加えられたケイ素と化合するのに必要を化学量より小とする。即ち、反応焼結された炭化ケイ素生成物は典型的には約10乃至約15重量%の炭素のケイ素を含有する。

炭化ケイ素がその場で生成されない、ケイ素-炭化ケイ素混合物の物品もまた先行技術で公知である。典型的には、そのような物品は、最初に粉末炭化ケイ素の多孔体を形成し続いてその立体を

約1400°乃至約2300℃の間の温度の融融シリコンで含浸させることによつて製造する。そのような物品は典型的約10乃至約60重量%のケイ素を含有する。そのような方法および物品の例は米国特許第1,812,531号、同1,030,321号、同1,900,962号、同2,242,462号および同2,450,842号に見られる。

本発明において、同様の組成の先行技術の複合材料には無かつた特性を有する、実質的に非多孔性の、難燃複合材料がケイ素および炭化ケイ素の混合物から製造し得ることが見出された。本発明の複合材料は、実質的に連続なマトリックスまたは種のケイ素の中の微粉砕された炭化ケイ素の混合物であることを特徴とする。本発明の複合材料は約40乃至約60重量%の炭化ケイ素および約60乃至約40重量%のケイ素を含有する。

炭化ケイ素成分は、好適には、αまたはβ相の

に使用することにより好ましい炭化ケイ素粒子は約1乃至約100μm/φの範囲を有するものとする。この範囲内で、粒子の表面積が約2乃至約80μm²/φの間の範囲であることが更に好ましく、そして、その範囲の中で、約2乃至約20μm²/φの範囲が著しく有用であることが判つた。

炭化ケイ素およびケイ素成分は、炭、カルシウム、マグネシウムおよびアルミニウムの如き少量の不純物を、生成時に悪影響を与えることなく含有し得る。

本発明の複合材料は、微粉砕された炭化ケイ素粒子が実質的に連続なケイ素のマトリックスの中に分散されているという事実が特徴であり、またこれによつて先行する技術と区別することができる。先行技術の炭化ケイ素およびケイ素複合体は、「結合混合物」を得るためにμmの大きさの炭化ケイ素粒子の混合物を用いることによつて典型的

開明57-47772(3)

炭化ケイ素から選ぶことができる。αおよびβ相の材料の混合物も利用し得る。本発明の炭化ケイ素出発材料は、好適な材料を得るための相の分離または精製を必要としない。少量の無定形炭化ケイ素も悪影響なく含ませることができる。

炭化ケイ素成分は、微粉砕形で使用する。好適な微粉砕材料は、より大きい炭化ケイ素の粒子を微粉、ボールミル粉砕またはジェットミル粉砕し従って本発明で使用するのに適した成分を分離または分離することによつて製造し得る。好ましくは、炭化ケイ素出発材料は最大粒径約5μmおよび平均粒径約0.10乃至約250μm、更に好ましくは10μmより小を有するものとする。大きさが約1μmより小さい大きさを有する炭化ケイ素粉末の正確な粒径分布を得るのは困難であり、従つて、好適な材料を決定する際には範囲が適切であると考えることができる。それで、本発明の粉末中

におおされる。次にこの混合物をプレスして望みの形の多孔性未焼結体を得、そして焼いてこの多孔性体を融融シリコンで含浸させる。結果は、実質的に不連続な種のケイ素に含浸された実質的に連続な種の炭化ケイ素を含有する、実質的に非多孔性である（即ち0.1μmより小のポイドを含有）複合材料である。

本発明の複合材料は、非常に細かく微粉砕された炭化ケイ素の、好ましくはサブミクロンの大きさの出発材料を利用することによつて得られ、ケイ素相炭化ケイ素および実質的に各側の炭化ケイ素粒子を包囲することによつて製造されることが要請される。

本発明の二元複合材料は、初めに微粉砕炭化ケイ素を製造しそして炭化ケイ素成分を望みの形の未焼結体へ成形することによつて製造される。成形または成形法は、公知の方法を用いて、例えば

射出成形、圧縮成形、押し込み成形、吹込成形、真空成形または押出成形によつて好適に行なわれる。成形された未結合体を焼いてシリコンで含浸させる。含浸段階は実質的な量の炭素の全く無い所で焼く。バインダーを炭化ケイ素出発材料に加えることができる。普通、約10乃至250気圧の間の圧力を使用するが、一時的なバインダーの含有率は形成法によつて広く変動し得る。ポリスチレン、ポリエチレンまたはアクリル樹脂の如き熱可塑性樹脂がバインダーとして役に有用である。そのような熱可塑性樹脂は含浸段階の温度よりも十分に低い温度で分解し、炭素残量を全く残さない。

含浸段階は、多孔性の未結合体を粉末状としたシリコン金属で早く焼く、そして加熱してキャビタリー作用によつて含浸を促させることによつて行なわせることができ、或いは、別途に、炭素または炭素炭化法によつて行ない得る。しかし、好

またはこれ以下の率性を有する。該複合体は、強度および低重量が用いられると有利である。紡織品、タービン風、回転子およびバルブ利用の構成要素の製造に有用な特性である。純粋な炭化ケイ素の115g/ccと比較して、約25乃至約28g/ccの間の密度を有する。該複合体は、高温で焼いたセラミックス材料よりもこのものを、小さな割れ目に対して過敏さを少なくする特性である。高温にかけると塑性変形を示す。本発明の複合体は含浸段階を通して未結結立寸法からの変形し得る程度は全く示さず、複雑な形の未結結立寸法の成形および同じ形並びに寸法の硬化された複合体の回復を容易にする。

本発明をここで更に詳細に亘つて一図次の実施例を参照して記載するが、実施例は例示の目的であつて本発明の範囲を限定するものではない。次の実施例では全ての部は数値部であり、全ての値

実施例57-47772(4)

ましい具体例では、多孔性の未結結体を粉末状としたシリコン金属で焼く。真空中に置き、そして、真空のもとに置きながら、ケイ素の融点以上まで加熱する。普通、周囲真空(約0.1乃至約0.5mmHg)の間の絶対圧力を使用するのが好適である。ケイ素は約1410℃で融ける。しかし、約2800℃までの温度またはケイ素の蒸発点も使用し得る。約1500℃乃至2000℃の間の温度が特に有用である。

本発明の組成物によつて製造された複合材料は、セラミックス材料に比べて押さしい物理的特性を有する。該複合体は、高められた温度で使用され或いは操作されるエンジン成分の製造に有用な特性である。1100℃で9000psi以上の抗折力を有する。該複合体は、熱衝撃および熱応力に対して高い抵抗力を有する複合体を提供するのに有用な特性である。密度で2.800g/ccのpsi

度はセブ氏度である。

実施例1乃至3-先行技術

実施例1

平均粒径2μmを有する約20および約100μmの間の範囲の粒状炭化ケイ素100部を、アセトンに溶かしたポリフェニレン樹脂バインダー200部と研砕混合液の中で4時間混合した。乾燥後この混合物をハンマーで粉砕し100μmのふるいを通してふるい分けた。この混合物を次に約280kg/cm²の圧力で金型成形を用いて長さ約5cm、厚さ1mmおよび幅6mmの15本の棒に成形した。これらの棒を次にオーブンの中に置き、1000℃の温度まで加熱して樹脂バインダーを熱分解させた。次にこれらの棒を少量の炭素およびフェノール樹脂と混合した粉末状としたシリコン金属の混合物で満たした。該混合物中の炭素およびフェノール樹脂は含浸反応の中へは入ら

ない。これらのものは、若くは炭素物を更に圧びやすくし、加熱段階後のそのものの除去を容易にするために使用する。例えば、図1に示している被覆混合物を炭化真空炉の中に置き、試料容を約 10^{-1} mmHg の絶対圧まで抽気した。炉温をケイ素の融点より十分上である約 1700°C まで上昇させた。この温度で、棒の中の熱分解された炭素が浸透したシリコンと反応を促して、反応結合した炭化ケイ素を生成させた。次にこれらの棒を炉から取り出し、冷却し、炭化物をきれいにして秤量した。合成させた棒の平均直径は 2.88 mm であり 2.95 mm から 2.82 mm の範囲であることが判った。MIS試験機で試験したら、4点曲げ固定物を用いてこれらの棒は 1100°C で 8.88 乃至 8.86 ksi の範囲で平均抗折強度 8.8800 ポンド/インチ1便宜上 8.88 ksi と報告)を有することが判った。これらの棒は炭素

アセトン中のフェノール樹脂と混合し、乾燥させ、そして測定し得る圧力の無い状態で金属鉤型の中へ納め込むことから成る炭化製造システムである。製造後、成置された立体を金属型の中でなまし、樹脂を硬化させた。引き抜いての加工では上記の実施例1および1記載と同じ手順、炭化および技術を使用した。結果は図Aに示す。

実施例Ⅱ乃至Ⅴ - 本発明

実施例Ⅱ

約 0.1 乃至約 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ の間の範囲であり平均直径 $0.78\text{ }\mu\text{m}$ を有する炭化ケイ素1&5部を熱せられたシグマワナミヤサーの中でポリスチレン樹脂21.5部と混合しそしてこの混合物を炭化例1と同じ大きさの棒に射出成形した。次にこれらの棒をセラミックスの箱の中に置いて 800°C までゆっくり昇温し炭素を除去した。次にこれらのものをシリコン金属、炭化およびフェノール樹脂の混

図57- 47772(5)

で音速メーターで測定して $4.8 \times 10^4\text{ psi}$ の弾性率を有することが判った。加熱段階後、 0.5 乃至 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ の間で平均が $1.1\text{ }\mu\text{m}$ の線型収縮を有することが判った。生成物は約 2.0 乃至 $1.50\text{ }\mu\text{m}$ の間の範囲で平均直径 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ を有する炭化ケイ素成分と共に 2° 容量のケイ素を含有することが判った。これらの棒は炭化例1および1のそれは、抗折強度試験の間に破壊した。本実施例は下記の図Aの中で炭化例1として示す。

炭化例1

出発および生成する炭化例1および容量のケイ素を重えた点以外は、炭化例1記載と同じ手順、炭化および技術を用いて炭化例1を製造した。結果は図Aに示す。

炭化例Ⅱ

炭化例Ⅱは、 1.00 乃至 $1.00\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で $1.000\text{ }\mu\text{m}$ の平均直径を有する炭化ケイ素を

炭化例1の如く扱い、炭化例1記載と同じ手順、炭化および技術を用いて真空炉の中で加熱した。冷却後、棒を炉から出して炭化物をきれいにした。炭化例1の如く11本の棒を試験し、 2.75 乃至 2.80 mm の範囲で 2.78 mm の平均直径を有することが判った。MIS試験機で試験したら、4点曲げ固定物を用いると、これらの棒は 1100°C で 8.50 乃至 13.50 ksi の範囲で平均抗折力 9.10 ksi を有することが判った。これらの棒は炭化例1で音速機で試験して $3.8 \times 10^4\text{ psi}$ の弾性率を有することが判った。加熱段階後、これらの棒は収縮を量的に全く受けなかつたことが判った。生成物は 0.1 乃至 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で平均直径 $0.70\text{ }\mu\text{m}$ を有する炭化ケイ素成分と共に 5.8 容量のシリコンを含有することが判った。これらの棒は、また、炭化例Ⅱの棒もまた、 1100°C における抗力試験で、目に見えるひ

特開2005-47772(6)

び例れの実例もなく表現することが利つた。本発明の実例は下記の表Aに実施例Ⅶとして示す。

表 例 Ⅶ

出典および差違密度を定めた点以外は実施例Ⅶ記載と同じ手続。装置および技術を用いて実施例Ⅶを製造した。結果はこれも表Aに示す。

本発明は上記の特定の事実施例および具体例に限定されると解釈されるべきではないこと、および本発明の精神および範囲から離れることなく、本分野の普通の技術の中で種々の修正をなし得るということは、正しく理解されよう。

表A

実施例	1100℃ 抗折力 (kgf)			弾性率 ($\times 10^4$ psi)	密度(ρ /cc)			多結晶粒径			SiC粒径(μ)			シリコンの 容量%	試料の 量
	低	平均	高		低	平均	高	低	平均	高	低	平均	高		
I	50.5	64.5	60.6	46	2.95	2.98	2.99	0.5	1.1	2.0	2.0	5.2	15.0	25	15
Ⅱ	53.4	74.8	100.9	46	2.82	2.84	2.87	0.5	1.1	2.0	2.0	5.2	45.0	42	13
Ⅲ	12.6	16.4	18.1	46	2.69	2.75	2.85	0.5	1.1	2.0	7.0	10.0	14.0	52	15
Ⅳ	84.3	91.9	106.0	38	2.75	2.79	2.80	0			0.1	0.7	5.0	58	11
V	82.2	96.9	135.4	38	2.66	2.74	2.76	0			0.1	0.7	5.0	52	13

特許出願人 ケネコット・コーポレーション

代理人 弁理士 小田島 平 吉

